

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380105414.0

[51] Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/24 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 1 月 18 日

[11] 公开号 CN 1723583A

[22] 申请日 2003.10.6

[21] 申请号 200380105414.0

[30] 优先权

[32] 2002.10.8 [33] US [31] 10/266,965

[86] 国际申请 PCT/US2003/031414 2003.10.6

[87] 国际公布 WO2004/034501 英 2004.4.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.8

[71] 申请人 通用汽车公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 B·索姆帕利 H·加斯泰格

B·A·利特尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 段晓玲

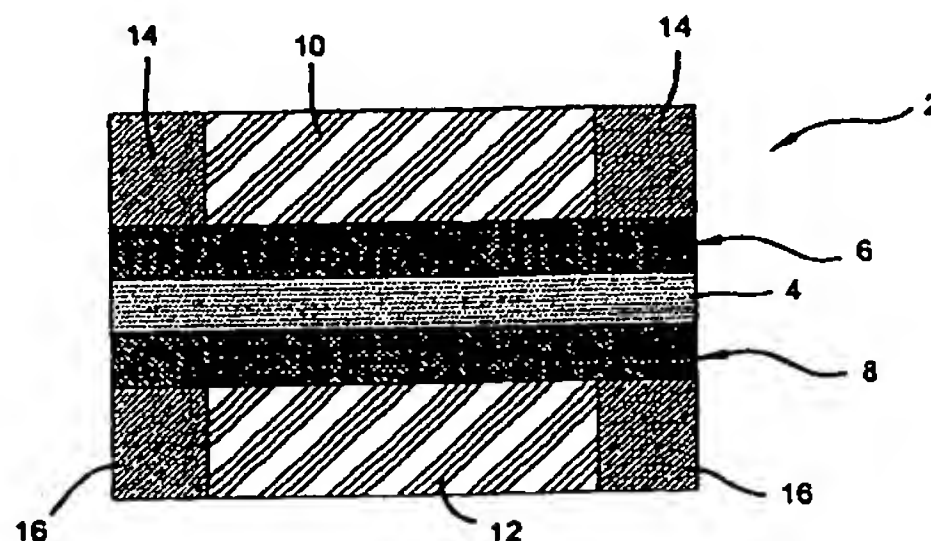
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 5 页

[54] 发明名称

用于提高 PEM 燃料电池中 MEA 持久性的催化
剂层边缘保护

[57] 摘要

一种膜电极组件，包括离子传导构件和电极，其中，所述电极是平滑、连续层，它能完全覆盖并支撑所述离子传导构件。所述电极还包括中心区和外围区，其中，在所述中心区和所述外围区之间存在着电化学反应材料梯度，使得电化学反应材料的含量在中心区中大于外围区。



1. 一种用于燃料电池的组件，包括：
具有一个主表面的离子传导膜；
一个邻近于所述主表面并具有与所述主表面基本相同的外围区域
5 的电极，所述电极包括一个中心区和一个外围区；
所述中心区含有粘结剂和第一组颗粒，所述外围区含有粘结剂和
第二组颗粒；和
其中，所述第一组颗粒是被催化的，所述第二组颗粒是未催化的
或具有的催化剂含量低于所述第一组颗粒的催化剂含量。
- 10 2. 权利要求 1 所述组件，其中，所述催化的颗粒是催化的碳颗粒，
所述中心区和外围区的所述粘结剂是相同的。
3. 权利要求 2 所述组件，其中，所述碳颗粒的颗粒尺寸等于或小于
15 μm 。
4. 权利要求 2 所述组件，其中，所述催化剂选自铂、钯、钛、钌、
15 锆、钨、锡、钼和其合金。
5. 权利要求 1 所述组件，其中，所述中心区和所述外围区各为离
子传导构件提供基本相似的机械支撑，从而使所述膜的挠曲最小化。
6. 权利要求 1 所述组件，它还包括一个邻近于所述电极的电传导
构件，所述电传导构件是选自碳布、碳泡沫材料和碳纸的气体扩散介
20 质。
7. 权利要求 1 所述组件，其中，所述外围区是热传导的。
8. 权利要求 1 所述组件，其中，所述电极是呈连续层的形式，且
所述外围区包围所述中心区。
9. 权利要求 5 所述组件，其中，所述外围区使所述电传导构件与
25 所述膜之间的接触最小化。
10. 权利要求 1 所述组件，其中，所述外围区是电传导的。
11. 权利要求 2 所述组件，其中，所述膜含有一种聚合离子交联
聚合物，其与所述中心和外围区的所述粘结剂相同。
12. 一种膜电极组件，包括：
30 具有一个主表面的离子传导膜；
在所述主表面的电极，所述电极限定一个连续层并包括一个中心
区和一个外围区，该层支撑所述膜；和

其中，在所述中心区和所述外围区之间存在着一个电化学活性材料的梯度，从而使得所述电化学活性材料的含量在所述中心区大于所述外围区。

5 13. 权利要求 12 所述膜电极组件，其中，所述电极限制所述膜的移动。

14. 权利要求 12 所述膜电极组件，其中，所述电极层还包括一个位于所述外围区外部的密封区，其中，所述中心区、外围区和密封区共同形成所述连续层，并为该膜提供连续一致的机械支撑，从而使所述膜的挠曲最小化。

10 15. 权利要求 12 所述膜电极组件，它还包括邻近于所述电极的电传导构件，且其中所述电极层使所述电传导构件与所述离子传导构件隔开。

16. 一种用于燃料电池的组件，包括：
具有第一表面和第二表面的质子交换膜；
15 设置在所述第一表面的阳极；
相对于所述阳极的阴极，并设置在所述第二表面上；
设置在所述阳极和阴极的气体扩散介质；
所述阳极和所述阴极各包括一个中心区和一个外围区；
所述中心区含有一种电化学活性材料；和
20 所述外围区含有一种热传导材料和一种密封材料；和
其中，所述阳极和所述阴极各呈连续层形式，该层支持所述质子交换膜，使所述膜的挠曲最小化，并能防止所述气体扩散介质与所述质子交换膜进行接触。

25 17. 权利要求 16 所述组件，其中，所述电化学活性材料含有大量的分散在离子交联聚合物中的催化剂涂敷的颗粒。

18. 权利要求 17 所述组件，其中，所述热传导材料含有大量分散在离子交联聚合物中的颗粒。

19. 权利要求 20 所述组件，其中，所述热传导材料也是电传导的。

20. 权利要求 17 所述组件，其中，所述密封材料是热塑性树脂。

30 21. 权利要求 1 所述组件，其中，所述热传导材料邻近于所述中心区，且所述密封材料是在所述热传导材料的外侧。

22. 一种用于制造膜电极组件的电极的方法，包括：

涂敷第一浇铸溶液到基质表面的第一区域, 所述第一浇铸溶液含有碳颗粒和离子交联聚合物;

涂敷第二浇铸溶液到所述基质的所述表面的第二区域, 所述第二浇铸溶液含有碳颗粒和离子交联聚合物; 和

5 其中, 所述第一区域是所述基质表面的中心位置区域, 且所述第二区域是在所述基质表面的所述中心位置区域的外侧;

其中, 所述第一溶液含有催化剂, 且所述第二溶液具有较第一溶液少的催化剂含量; 和

干燥每种所述涂敷溶液以形成一个连续电极薄膜。

10 23. 权利要求 22 所述方法, 其中, 所述第二浇铸溶液是在所述第一浇铸溶液干燥为薄膜之前进行涂敷的。

24. 权利要求 22 所述方法, 其中, 所述第二溶液不含催化剂。

25. 权利要求 22 所述方法, 其中, 所述基质是离子传导膜。

15 26. 权利要求 22 所述方法, 其中, 所述连续电极薄膜从所述基质上被取下, 接着被压到离子传导膜上, 从而形成一个膜电极组件。

用于提高 PEM 燃料电池中 MEA 持久性的催化剂层边缘保护

发明领域

5 本发明涉及燃料电池，特别地涉及用于燃料电池的膜电极组件。

发明背景

燃料电池业已被提出用作电动装置和其它应用的电源。一类燃料是 PEM (即质子交换膜) 燃料电池，它包括一种所谓“膜-电极-组件”
10 (MEA)，其含有一种薄的固体聚合物膜-电解质，在该膜-电解质的对面具有一对电极 (即阳极和阴极)。MEA 是夹于平面气体分配元件之间。

与膜电解质相比，电极通常具有较小的表面积，使得该膜电解质的边缘从该电极向外突出。在这些膜电解质边缘上，布置有垫圈或密封圈以圆周地框住电极。由于制造能力的限制，密封圈、MEA 和气体分
15 配元件都不能充分地紧密对齐。因此，需要改善对这些元件的排列。

发明概述

本发明提供一种含有离子传导构件和电极的膜电极组件，其中，
20 所述电极是相对平滑连续层，它基本完全覆盖并支撑所述离子传导构件。所述电极包括一个中心区和一个外围区，其中，在该中心区与该外围区之间存在着电活性物质的梯度，使得在该中心区中该电活性物质的含量大于在该外围区中的含量。在一种实施方式中，所述活性区含有聚合的离子交联聚合物和催化的碳颗粒；所述外围区含
25 有聚合的离子交联聚合物和未催化的碳颗粒。在一种优选实施方式中，所述各个中心区和外围区含有的各自物质具有至少一种大致相同的性质，即以下性质中的至少一个：相似的张力强度、相似的非标准模量、相似的断裂延伸率 (elongation to break)、相似的比重、相似的水吸收和相似的线性膨胀。在一种优选的制造方法中，含活性区
30 成分的第一墨水被沉积到膜上，接着，在第一墨水固化或干燥之前，沉积含外围区成分的第二墨水。这样，由于这两种墨水相互混合或者颗粒在其间迁移，形成一个中间区，其催化剂含量介于所述活性区和

外围区的含量之间。由此可见，这样形成的电极在膜的整个表面上是连续的。这样，由现有技术密封圈或垫圈导致的应力就可得到避免。

可应用本发明的其它领域将由此后提供的详细说明变得清楚明了。应该理解，表示本发明优选实施方式的详细说明和具体实例，是
5 用于例证说明目的，不应理解为限制本发明范围。

附图简要说明

本发明将由下述详细说明和附图得到完全理解，其中：

图 1 是本发明第一实施方式的膜电极组件的截面图；

10 图 2 是现有技术膜电极组件的截面图；

图 3a 是本发明第一和第二实施方式的膜电极组件的截面图，其中的阳极和阴极是设置在离子传导构件之上；

图 3b 是本发明第一和第二实施方式的膜电极组件的截面图，其中的阳极和阴极是设置在气体扩散介质之上；

15 图 4 是本发明第一和第二实施方式的膜电极组件的分解透视图；

图 5a 是本发明第三实施方式的膜电极组件的截面图，其中的阳极和阴极是设置在离子传导构件之上；

图 5b 是本发明第三实施方式的膜电极组件的截面图，其中，树脂也可用来覆盖所述扩散介质的边缘；和

20 图 6 是比较现有技术 MEA 与第一实施方式 MEA 的平均电池电势相对运行时间的图。

优选实施方式的详细说明

下述对优选实施方式的说明实际上仅是示范性的，决不能理解为
25 是对本发明、其应用或用途的限制。

图 1 是本发明一种膜电极组件 (MEA) 的截面图。如图 1，MEA 2 包括一个由阳极 6 和阴极 8 夹在中间的离子传导构件 4。该 MEA 2 进一步被一对电子传导构件 10 和 12、或气体扩散介质 10 和 12 夹在中间。该气体扩散介质 10 和 12 周围被框架形垫圈 14 和 16 所包围。垫圈 14
30 和 16 和扩散介质 10 和 12 可以或不必被层压到离子传导构件 4 和/或电极 6 和 8 之上。

离子传导构件 4 优选是一种固体聚合物膜电解质，优选为 PEM。构

件 4 在此也被称作膜。优选地，该离子传导构件 4 的厚度是在约 10 - 100 μm 范围之内，优选厚度约为 25 μm 。适用于这类膜电解质的聚合物是本领域公知的，它们公开在 US5272017 和 US3134697 和其它的专利和非专利文献之中。但是，要说明的是，该离子传导构件 4 的组成可含有任意常规用于现有技术中的质子传导聚合物。优选地，使用全氟磺酸聚合物如 NAFION[®]。而且，该聚合物可为所述膜的唯一成分、含有另一种材料的机械支撑原纤、或散布有颗粒（如二氧化硅、沸石或其它相似的颗粒）。一种替代方案是，该聚合物或离子交联聚合物可被携带于另一种材料的孔隙之中。

10 在本发明的燃料电池中，离子传导构件 4 是一种阳离子可渗透的质子传导膜，以 H^+ 离子作为移动离子；该燃料气体是氢（或重整产品），氧化剂是氧或空气。总电池反应是氢氧化生成水，在阳极和阴极的各自反应是 $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ （阳极）和 $1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$ （阴极）。

阳极 6 和阴极 8 的组成优选含有分散在聚合物粘结剂中的电化学活性材料，该聚合物粘结剂象离子传导构件 4 一样，是一种质子传导材料如 NAFION[®]。该电化学活性材料优选含有催化剂涂敷的碳或石墨颗粒。阳极 6 和阴极 8 优选地含有铂-钌、铂、或其它 Pt/过渡金属合金作为所述催化剂。虽然附图中所示阳极 6 和阴极 8 的尺寸是相等的，但是，要说明的是，阳极 6 和阴极 8 是不同尺寸（即阴极大于阳极或相反）的情形也不超出本发明范围。阳极和阴极的优选厚度范围为约 2 - 30 μm ，最优选为约 10 μm 。

25 所述气体扩散介质 10 和 12 和垫圈 14 和 16 可为本领域已知的任何气体扩散介质或垫圈。优选地，气体扩散介质 10 和 12 是厚度范围为约 50 - 300 μm 的碳纸、碳布、或碳泡沫材料。垫圈 14 和 16 通常本身是弹性的，但也可包括如聚酯和 PTFE 之类的材料。但是，垫圈 14 和 16 可为任意足以密封膜电极组件 2 的材料。垫圈 14 和 16 的优选厚度为气体扩散介质 10 和 12 厚度的约 $1/2$ - 约 $1 1/2$ 。

30 按照图 1 所示本发明第一实施方式，阳极 6 和阴极 8 是设置在离子传导构件 4 的两个相对表面之上，以全部覆盖离子传导构件 4。设置电极 6 和 8 以全部覆盖离子传导构件 4 能为离子传导构件 4 提供保护，使之免于被多孔气体扩散介质 10 和 12 的纤维刺穿。而且，设置电极 6 和 8 以全部覆盖离子传导构件 4 能在遍及离子传导构件 4 的整个表面

提供机械支撑。

在对本发明作进一步说明之前，了解清楚现有技术设计中确认的问题是有用的。

由图 2 可以看出，现有技术 MEA 24 含有电极 26 和 28，与膜电解质 30 相比它们具有小得多的表面积，从而使得该膜电解质 30 的边缘 32 从电极 26 和 28 伸出。在膜电解质 30 的这些边缘 32 之上，放置着辅垫圈 34 和 36，它们是设置用来包围电极 26 和 28。气体扩散介质 38 和 40 位于辅垫圈 34 和 36 之上。垫圈 42 和 44 包围气体扩散介质 38 和 40。

由于在制造紧密公差 (tight tolerance) 时存在困难，在电极 26 和辅垫圈 34 之间存在着间隙 50。在电极 28 和辅垫圈 36 之间存在着相似的间隙 52。这类间隙 50、52 起着活动合叶作用，能允许膜 32 挠曲 (flex)。这类合叶作用会产生应力、裂口、裂缝或小洞。由于高度的差异，这类合叶作用还会使作用于膜 32 上的应力如压缩力不同。例如，如果辅垫圈 34 或 36 高于电极 26 或 28，则作用于辅垫圈 34 或 36 上的压缩力将太高，如果辅垫圈 34 或 36 短于电极 26 或 28，则作用于电极 26 或 28 上的压力将会太高。因此，现有技术的这种常用设计会在辅垫圈 34 和 36 与电极 26 和 28 之间形成一个很小的间隙。这个很小间隙会使一小部分的膜电解质 32 得不到支撑。而且，如果辅垫圈 34 和 36 厚于电极 26 和 28，则它们会形成一个“台阶”，通常为多孔石墨/碳纸的气体扩散介质 38 和 40 放置在其上。气体扩散介质 38 和 40 帮助反应气体 H_2 和 O_2 在电极 26 和 28 上扩散，并从电极 26 和 28 传导电流到电传导双极板 (图中未画出) 连接盘 (land)。同样地，为了促进气体扩散介质 38 和 40 与电极 26 和 28 之间的电传导，膜电机组件 24 需要以高压进行压缩。这将会在膜电解质 32 的未支撑部分上施加很大的应力，可能会使得它产生小的针孔或裂口。针孔也会由于扩散介质 38 和 40 的碳或石墨纤维刺穿膜电解质 32 而引起。这些针孔和裂口使得燃料电池短路并产生较低的电池电势。

要说明的是，虽然辅垫圈 34 和 36 在图 2 中被描述成位于垫圈 42 和 44 之下，但是，辅垫圈 34 和 36 不是必需要使用。更具体地说，仅有垫圈 42 和 44 可以存在，它们直接设置在膜电解质 30 之上。尽管如此，但是由于制造公差，间隙 50 和 52 仍将存在，因而膜电解质 30 仍

得不到支撑，并且当被压缩到叠层中时经受不适当的应力。

因此，由本发明提供的离子传导构件 4 的均匀机械支撑（它是一种非常精密的物质），是一种显著改进，它能降低在离子传导构件 4 上压力的所有可能差异，从而降低蠕变和破裂的可能性。而且，当使用全氟磺酸聚合物如 NAFION[®]时，离子传导构件 4 的线性膨胀会成为一个问题。更具体地说，在水存在下，全氟磺酸聚合物如 NAFION[®]可能具有高达 50% 的水摄入量和在 15 - 50% 之间的线性膨胀（如果构件 4 是无限制的则为 15%，如果构件 4 受限于仅在一个方向移动则为 50%（对于组合在燃料电池叠层中的 MEA 来说属于后者））。由于燃料电池总反应产生水作为产物，所以，离子传导构件 4 的“溶胀（Swelling）”可能会引起离子传导构件 4 在其边缘是未得到支撑的。

但是，当阳极 6 和阴极 8 被设置用来全部覆盖离子传导构件 4 的整个表面时（参见图 1），这种线性膨胀受到限制因而离子传导构件 4 在其整个表面都是得到支撑的。如上所述，阳极 6 和阴极 8 是由嵌入在聚合物粘结剂中的催化剂涂敷的碳或石墨颗粒构成的，象离子传导构件 4 一样，该聚合物粘结剂是一种质子传导材料如 NAFION[®]。虽然使用了如 NAFION[®]之类的聚合物或离子交联聚合物，但是，由于电极中的离子交联聚合物能够膨胀到电极之中的空隙中（通常电极的空隙体积分数为 50±25%），这种粘结剂的溶胀不会导致电极尺寸的明显变化。

碳或石墨颗粒在水存在下不会溶胀，它们是非常多孔的，且具有较高的表面积。当阳极 6 和阴极 8 在湿润燃料电池中变为水合的，粘结剂溶胀并填充碳或石墨间的孔隙。由于溶胀的粘结剂填充碳或石墨颗粒的孔隙，电极 6 和 8 的线性膨胀受到限制。同样地，当阳极 6 和阴极 8 粘结到离子传导构件 4 的整个表面时，离子传导构件 4 的线性平面内（in-plane）膨胀也是受到限制的。

此外，应该清楚，阳极 6 和阴极 8 是以连续平滑层设置在离子传导构件 4 之上的，这为 MEA 2 其它元件设置于其上提供了基本平坦的表面。这是很有益的，是因为当如扩散介质 10 和 12 和垫圈 14 和 16 之类元件在燃料电池中与 MEA 2（参见图 1）一起受压以促进并提高在燃料电池电化学反应中产生的电子的电传导率时，离子传导构件 4 将在其整个表面内经受均匀的压力。当离子传导构件 4 在其整个表面内

经受均匀压力时，离子传导构件 4 上的不适当应力将被消除。从而，可能会扩散从而缩短 MEA 的寿命并抑制总电池电势的裂口和针孔也将得到消除。

虽然业已对分散在如 NAFION[®] 之类质子传导粘结剂之中的催化碳或石墨颗粒进行了说明，而且它是优选的，但是，本发明的主要方面是离子传导构件 4 在其整个表面具有相同的机械性质。从而，用不同的材料代替该碳或石墨负载的催化剂颗粒和质子传导粘结剂不超出本发明的范围。例如，电传导氧化物、特别是电传导金属氧化物可用来作为催化活性相（例如 Pt、Pt-金属、Pt-合金等）的载体材料，而不是使用碳，或者，替代地，可以使用未负载的催化剂（例如，Pt 黑、Pt-金属黑等）。

优选地，上述催化剂载体材料具有等于或小于 15 μm 的颗粒尺寸，在燃料电池环境下（即酸性环境、在 H_2 存在下处于阳极位（相对 RHE 为 0V）、在空气或 O_2 存在下处于阴极位（相对 RHE 为 1.2V）、和痕量氧）是化学稳定的、且具有充分的导热性，其优选地等于或大于碳或石墨颗粒。

在第一实施方式的唯一变化中，优选地，阳极 6 和阴极 8 每个包括一个中心区 18 和一个外围区 20，可从图 3a、3b 和 4 看出。中心区 18 含有第一催化剂含量，外围区 20（它构成中心区 18 的框架）含有第二催化剂含量，其中，第一催化剂含量大于第二催化剂含量。具体地说，优选地，阳极 6 和阴极 8 的中心区 18 含有约 0.05 - 0.5 mg/cm^2 催化活性相（如 Pt）的催化剂负载量。特别优选的，中心区含有约 0.2 mg/cm^2 催化活性相（如 Pt）的催化剂负载量。外围区 20 优选含有低于上述范围的催化剂负载量，更优选地含有零催化剂负载量。

对于阳极 6 和阴极 8 如何设置用来保护离子传导构件 4 和使构件 4 具有均匀的机械性能没有限定。在图 3a 中，包括中心区 18 和外围区 20 的阳极 6 和阴极 8，被涂敷在离子传导构件 4 之上以完全覆盖离子传导构件 4。扩散介质 10 和 12 设置在阳极 6 和阴极 8 之上。垫圈 14 和 16 构成扩散介质 10 和 12 的框架，并设置在阳极 6 和阴极 8 之上以密封组件 2。垫圈 14 和 16 和扩散介质 10 和 12 可以或不必被层压到阳极 6 和阴极 8 上。

相反，如图 3b 所示，阳极 6 和阴极 8 可被涂敷到扩散介质 10 和

12 上。垫圈 14 和 16 现在设置与离子传导构件 4 进行接触。包括阳极 6 和阴极 8 的扩散介质 10 和 12 可以或不必被层压到离子传导构件 4 上。而且，垫圈 14 和 16 可以或不必被层压到扩散介质 10 和 12 上。

应当清楚，当阳极 6 和阴极 8 被涂敷到膜 4 之上时，阳极 6 和阴极 8 不需要延伸到膜 4 的边缘，如图 3a 所示。更具体地说，阳极 6 和阴极 8 可以类似于图 3b 所示构造被涂敷到膜 4 之上，其中，垫圈 14 和 16 也设置成与离子传导构件 4 接触。

应当清楚，中心区 18 和外围区 20 间的明确边界不必存在，如图 3a、3b 和 4 所示。更具体地说，应当清楚，实际上，中心区 18 和外围区 20 间存在一定梯度，使得催化剂含量逐渐地从中心区 18 的较大含量向外围区 20 的较低含量移动。此梯度将在例如 1 mm 路程中存在。

还应当清楚，本发明的另一个重要方面是避免阳极 6 和阴极 8 中材料的不连续性。更具体地说，阳极 6 和阴极 8 在这种变化中每个应当以平滑连续层存在，从而使得离子传导构件 4 面对一个遍及其整个表面具有基本均匀机械性能的电极层，这将会保护离子传导构件 4 免于应力、过压缩和刺穿。而且，采用现有技术设计制造 MEA 的 MEA 加工（如热压以贴花转移电极到膜上），会引起催化剂边缘的弱化。这可能是由于在高温（ $>90^{\circ}\text{C}$ ）和高压缩时离子交联聚合材料的流动性能被突出催化剂边缘的存在加剧而引起的。通过引入外围制造少边缘的 MEA 会使之不再成为问题。

采用这样一种电极构造，其中，中心区 18 具有的催化剂含量大于外围区 20 的催化剂含量，能够提供有利之处，这是因为昂贵的催化剂（它优选包括金属催化剂如铂、钯、钛、钌、铑、钨、锡或钼）将不再使用于其中（电）化学反应受到抑制或不希望的区域。这种区域位于电传导气体扩散介质 10 和 12 的边缘之处。

一种其中外围区 20 的催化剂含量低于中心区 18 的设计的另一个优点是热量的产生得到抑制。在燃料电池中氢和氧的电化学反应，除了水之外还产生热量。在燃料电池中，由电化学反应（或由气体渗透通过膜或气体横穿通过膜中针孔引起的化学反应）产生的热量被多孔的气体扩散介质 10 和 12 转移除去。但是，在本发明第一实施方式，阳极和阴极 6 和 8 从气体扩散介质 10 和 12 向外伸出，以保护精密的离子传导构件 4 免于应力和刺穿。虽然电化学反应速率在扩散介质 10

和 12 之外区域极大地降低（由于在电极中差的电平面内传导），但是由于催化剂依旧存在且暴露于气态反应物之中，所以仍有热量产生。当气态反应物接近催化剂时，燃料电池的电化学反应仍会在外围区 20 中进行，产生热量。特别是对于小膜针孔情形，任一反应物（ H_2 或 O_2 ）的渗透都将导致产生热量的化学反应。从而，在中心区 18 和外围区 20 间以梯度降低催化剂含量，优选降低到零，将会降低并抑制产生热量的量。

在包括中心区 18 和外围区 20 的第一实施方式的变化中，要说明的是，不同的材料可用于中心区 18 和外围区 20，只要每个区的机械性能基本相同从而使得沿着离子传导构件 4 的表面不存在性能不连续性即可。

仍然参见 3a、3b 和 4，现在将对本发明第二实施方式进行说明。如图 3 所示，和此前上述第一实施方式中所述，阳极 6 和阴极 8 包括中心区 18 和外围区 20。中心区 18 优选含有电化学活性材料、碳或石墨颗粒和离子交联聚合物粘结剂。外围区 20 也含有碳或石墨颗粒和离子交联聚合物，但是在第二实施方式中，不含任何电化学或化学活性材料。

一种电极构造，其中，外围区 20 不含电化学活性材料，能进一步提高外围区 20 的导热性。由于第二实施方式的外围区 20 中不存在（电）化学活性材料，所以，在外围区 20 中将没有（电）化学反应。同样地，在外围区 20 中将不会有热量产生。但是，外围区 20 能有效地提高热量从电极 6 和 8 的中心区 18 离去的传导，这将会改善燃料电池的运行。另外，该外围区还能为膜 4 提供保护使之免受扩散介质 10 和 12 的机械刺穿。

例如，中心区 18 和外围区 20（参见图 3 和 5）或 22（参见图 5），可含有不同的颗粒和不同的粘结剂。更具体地说，颗粒物质如碳化硅、二氧化钛、任意其它陶瓷、或任意其它具有充足的，优选等于或大于碳的导热性的材料，都可用于外围区 20 或 22 之中以替代碳或石墨颗粒。这些颗粒可以或不必是电传导性的。这种颗粒物质优选具有等于或小于 $15\ \mu m$ 的颗粒尺寸，在燃料电池环境下（即酸性环境、在 H_2 存在下处于阳极位（相对 RHE 为 0V）、在空气或 O_2 存在下处于阴极位（相对 RHE 为 1.2V）、和痕量氟）是化学稳定的、且具有充足的，优选地

等于或大于碳或石墨颗粒的导热性，也是优选的。

一种可用于外围区 20（参见图 3 和 5）或区域 22（参见图 5）以替代质子传导粘结剂的粘结剂实例是聚苯并咪唑（PBI）。其它粘结剂可能是合适的，只要它们能与离子交联聚合物膜保持良好的粘附性、在燃料电池环境下（即酸性环境、在 H_2 存在下处于阳极位（相对 RHE 为 0V）、在空气或 O_2 存在下处于阴极位（相对 RHE 为 1.2V）、和痕量氟）是化学稳定的、在高达 150℃ 优选高达 200℃ 是热稳定的、优选是可溶液浇铸的、且在浇铸薄膜经受高达 150℃ 的温度漂移后仍能良好地保护它们的机械性能。例如，如 PBI、Kynar、聚酯、聚乙烯之类聚合物粘结剂、或其它适合于燃料电池环境的任意聚合物粘结剂，都可单一地使用。

如同第一实施方式的情形，除了碳或石墨之外，不同材料可用于中心区 18 和外围区 20，只要每个区的机械性能基本相同从而使得沿离子传导构件 4 的表面不存在性能不连续即可。

现在参见图 5a 和 5b，将对本发明第三实施方式进行说明。与第一和第二实施方式相同，第三实施方式的 MEA 优选包括含有电化学活性材料、碳或石墨颗粒、和离子交联聚合物的中心区 18。但是，在第一实施方式中所述的其它催化活性材料可用于中心区 18 中。在外围区 20 中，可以使用与区 18 具有相同性质的未催化负载材料，也可以使用第二实施方式中所述其它颗粒和粘结剂。但是，第三实施方式的 MEA 还包括邻近于外围区 20 的密封区 22（参见图 5a）。密封区 22 能防止气态反应物从燃料电池中渗漏出来，它是由分散在部分外围区 20 的如聚偏二氟乙烯之类树脂构成的。聚偏二氟乙烯是一种由 Elf Atochem 以商品名 Kynar[®] 出售的热塑性树脂。

虽然添加密封区 22 能防止气态反应物从燃料电池渗漏，密封区 22 还能提供提高 MEA 组件边缘的机械强度和韧度的好处，从而使得离子传导构件 4 将能进一步得到保护，免于在燃料电池叠层中被压缩时遭受来自气体扩散介质 10 和 12 的应力和刺穿。阳极 6 和阴极 8 各含有多孔碳或石墨颗粒以及离子交联聚合物粘结剂，其特征不在于具有很大的空隙体积分数（ $50 \pm 25\%$ ），它能使反应气体逸出。添加密封区 22（含有密封材料如 Kynar[®]），填充了这些剩余的空隙区域，除了更有效地密封 MEA 2 以防止反应气体的侧面逸出之外，还提供了提高的机械强

度。

应该清楚，虽然 Kynar[®]是优选的，但是，任意树脂都可使用，只要它对于气体和液体具有低的渗透性，并且对于大多数化学品和溶剂是稳定的即可。此外，所选用的树脂应当对于大于 150℃更优选大于 200℃的温度具有耐热性，这样，它就能忍受苛刻的燃料电池环境。可以使用但不能理解限于替代 Kynar[®]的这类树脂的一个实例是环氧树脂。

此外，如图 5b 所示，该树脂也可用来涂敷扩散介质 10 和 12 的边缘以形成密封 54。采用密封 54 涂敷扩散介质边缘，因而能避免使用垫圈 14 和 16。但是，要说明的是，如果需要的话，垫圈 14 和 16 仍可用于图 5b 之中（虽然垫圈 14 和 16 图中没有示出）。

在每一种上述实施方式中，中心区 18 和外围区 20 都可被精细分裂的催化颗粒催化，从而使得外围区 20 的催化颗粒与碳或石墨颗粒的重量比小于中心区 18 的比值。很显然，当外围区 20 不含任何催化剂颗粒且中心区 18 是被催化的，则这种条件将能得到满足。对于催化颗粒包括在两个区域之中的实施方式来说，中心区 18 的催化颗粒与碳颗粒的重量比大于外围区 20 的比值是优选的。

现在将对本发明一种制备 MEA 2 的方法进行说明。为了制备 MEA 的阳极 6 和阴极 8，制备催化的碳颗粒，接着在具有浇铸溶剂的溶液中与离子交联聚合物粘结剂混合。优选地，阳极 6 和阴极 8 含有 1/3 碳或石墨、1/3 离子交联聚合物、和 1/3 催化剂。优选的浇铸溶剂是本身是含水的或醇类的，但是，如二甲基乙酸（DMAc）或三氟乙酸（TFA）之类的溶剂也可使用。

浇铸溶液涂敷到一种适合用于贴花方法（decal method）的薄片上，优选地，该薄片是聚四氟乙烯化薄片。该薄片接着热压到如 PEM 之类的离子传导构件 4 上。该薄片接着从离子传导构件 4 剥离下来，而催化剂涂敷的碳或石墨仍保持嵌入作为连续电极 6 或 8 以完全形成 MEA 2。

为了制备包括中心区 18 和外围区 20 的电极 6 和 8，采用两种浇铸溶液。更具体地说，第一浇铸溶液涂敷到适合用于贴花方法的薄片上以形成电极 6 或 8 的中心区 18。第一浇铸溶液其中含有预定含量的催化颗粒。第二浇铸溶液接着涂敷到该薄片上以外围构成中心区 18 的框

架作为外围区 20。第二浇铸溶液也具有预定含量的催化颗粒。按照本发明，第二浇铸溶液具有的催化颗粒含量低于第一浇铸溶液，或者，它可能根本不含催化剂。该薄片接着热压到如 PEM 之类的离子传导构件 4 之上，接着从离子传导构件 4 剥离下来，中心区和外围区 20 仍保持嵌入以完全形成 MEA 2。在一种替代实施方式中，电极是形成在该膜上或扩散介质层上。

第二浇铸溶液在第一浇铸溶液已经涂敷之后直接涂敷，从而使第一浇铸溶液不能完全干燥或固化。以这种方式涂敷浇铸溶液将能保证在离子传导构件 4 上形成平滑连续的电极 6 和 8，从而在电极 6 和 8 中不存在不连续性。此外，以这种方式涂敷浇铸溶液将允许在电极 6 或 8 的中心区 18 和外围区 20 之间形成梯度。在上述方法的一种变体中，基本同时涂敷第一和第二浇铸溶液是优选的。

至于制备含有密封区 22 的第三实施方式所述 MEA 的方法，本发明不应局限于特定的涂敷密封区 22 的方法。例如，密封区 22 可被涂敷或喷射到外围区 20 上，并允许填充剩余的空隙区。而且，该密封材料 22 可被包括在第二浇铸溶液之中。

现在对用来比较本发明第一实施方式所述 MEA (图 1) 与现有技术 MEA (图 2) 的持久性实验进行说明。该持久性实验测量本发明第一实施方式所述 MEA 和现有技术 MEA 随着时间的平均电池电势。

持久性试验是在高温加速条件 (RH_{阳极/阴极}: 75/50, 200 kpa (g), T_{操作}: 95℃) 进行的。每个 MEA 使用一个由 25 μm 厚膜制成的 PEM 与 1100 EW (当量重量) 膜 (呈磺酰氟化物形式的挤压 Nafion 111 是购自 DuPont, 并由 IonPower, Inc. 进行离子交换)。这些膜 (也称作 N111) 是基于现有试验数据选择的，现有试验数据表明该 N111 膜就持久性来说是最弱的。因此，如果持久性将通过本发明改善的构造与较弱的膜实现，则更为结实的膜将具有提高持久性的更大可能性。

现在参见图 6，可以看出，现有技术 MEA 24 在大约 45 小时表现出较低的开路电池电势。现有技术 MEA 24 的电池电势下降可归因于在该 MEA 24 中形成的欧姆短路。这些短路在当膜 30 被气体扩散介质 38 和 40 的多孔纤维刺穿和因膜 30 由于 MEA 24 压缩受压时形成。在后来时间里 (约 80 小时)，膜 30 中的针孔形成，随着时间变差并导致 MEA 失效。

比较具有相等反应物压力的开路电压 (OCV) 与具有阳极 (H_2) 压力高于阴极 (空气) 的 OCV, 可以提供有价值的针孔形成洞察。如果与具有等压 OCV 相比, OCV 具有压力微分下降 (pressure differential dropped), 则它表明存在着明显的 H_2 穿过, 即针孔形成。由图 6 可以
5 算出, 在约 80-90 小时时, 在现有技术膜中形成了严重针孔。相反, 本发明第一实施方式所述 MEA 2 在多达 175 小时时表现出良好的电池电势, 此时发生垫圈失效 (在垫圈边缘膜的刺穿), 而这不会发生在优化的燃料电池元件之中。

在结束该实验时, 拆卸现有技术 MEA 24 和本发明第一实施方式所述 MEA 2。现有技术 MEA 24 在电极膜和扩散介质膜边缘处有严重针孔
10 损坏。本发明第一实施方式所述 MEA 2 (其中电极 6 和 8 是延伸的以覆盖并支撑膜 4) 没有明显损坏。MEA 2 的每个失效仅在垫圈边缘, 不会在优化燃料电池元件中发生。因此, 显然, 本发明的改善 MEA 构造能为该膜提供增强的保护和支撑。

15 可以看出, 本发明提供了一种膜电极组件, 其中, 该电极具有一个外围区域, 优选至少与该膜一样大, 优选地, 它是基本连续的, 以避免合叶作用的困难和高度方面的台阶差异的困难, 如本文对图 2 所述。优选地, 本发明电极具有一个主表面, 它至少与它支撑的该膜主表面一样大, 或基本是共延 (co-extensive) 的。在这种设计中, 通
20 过避免此时以前基于层间不连续性和层间高度差异性存在的合叶作用, 其将会导致该膜的不均匀压缩和压缩蠕变, 该电极起到使该膜挠曲 (flexing) 最小化的作用。

本发明电极有利地是采用常规方法被浇铸以形成电极薄膜。在电极薄膜的电化学活性区, 催化剂颗粒催化燃料和氧化物之间的电化
25 学反应。在邻近活性区域的薄膜外围区中, 催化剂含量很少, 或这类外围区基本没有催化剂。术语催化剂含量是指单位重量浇铸薄膜区的催化剂, 或催化剂颗粒与碳颗粒的重量比。在一个情形中, 活性区中催化剂负载量是相对高的, 但在外围非活性区中的催化剂负载量是低的或基本为零。优选地, 其中, 连续薄膜是通过涂敷第一浇铸溶剂 (它
30 含有高的催化剂负载量)、和第二浇铸溶剂 (它不含催化剂) 形成, 且其中第二浇铸溶液是在第一浇铸溶液已经完全干燥形成薄膜或还没有固化之前被涂敷。这类基本高度相等的连续薄膜在整个范围内形

成，并且从活性区到外围区催化剂负载量具有梯度。而且，根据在第二浇铸溶液涂敷之前第一浇铸溶液已经固化的程度，在活性区和外围区之间可形成一个界面区，其具有中等的催化剂含量，它在外围区的最远边缘基本下降至零。

- 5 本发明的说明仅是示范性的，所以，那些不远离本发明要旨的变化应当认为是在本发明范围之内。这类变化不应当认为是远离本发明的精神和范围。

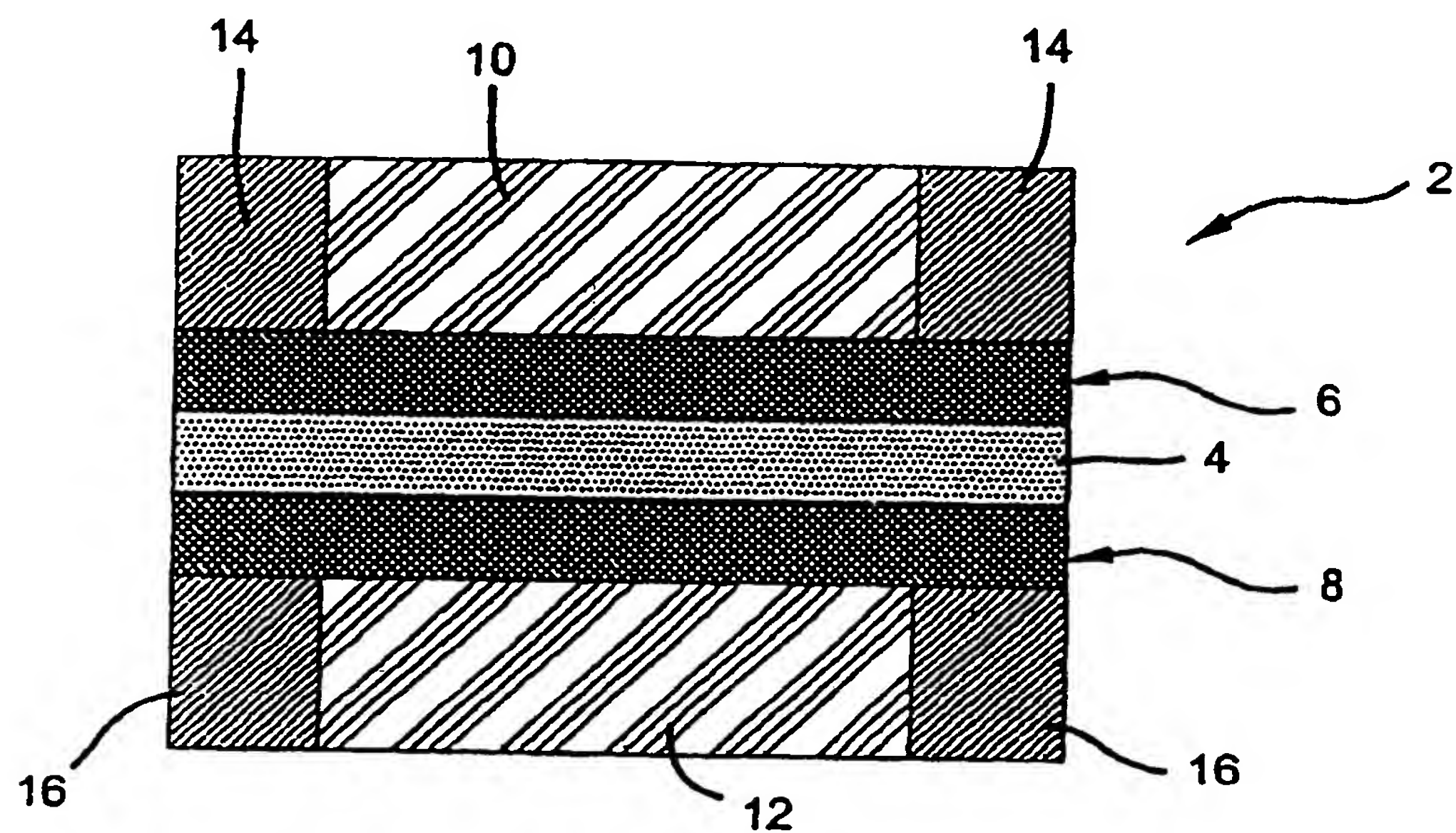
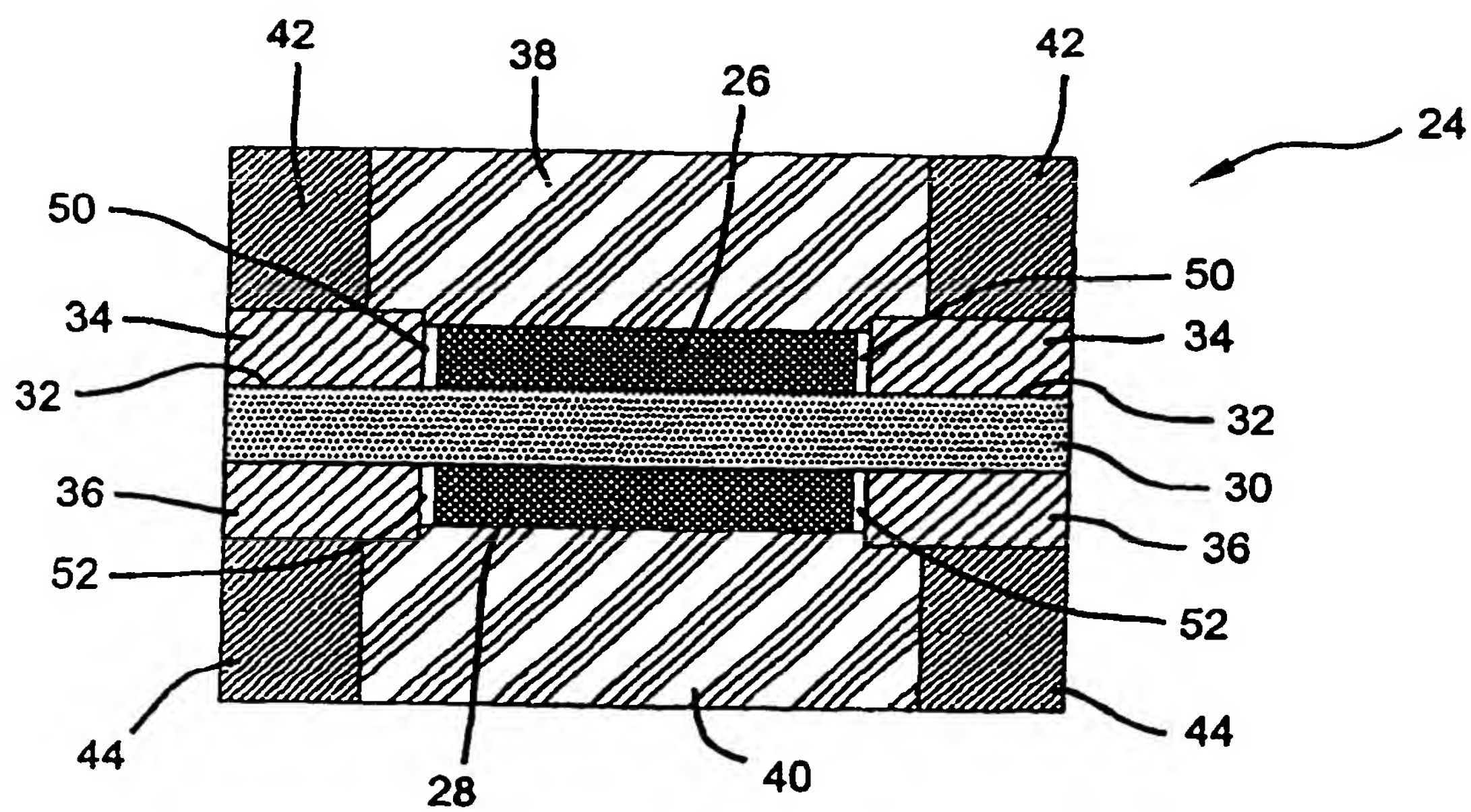


图 1

图 2
现有技术

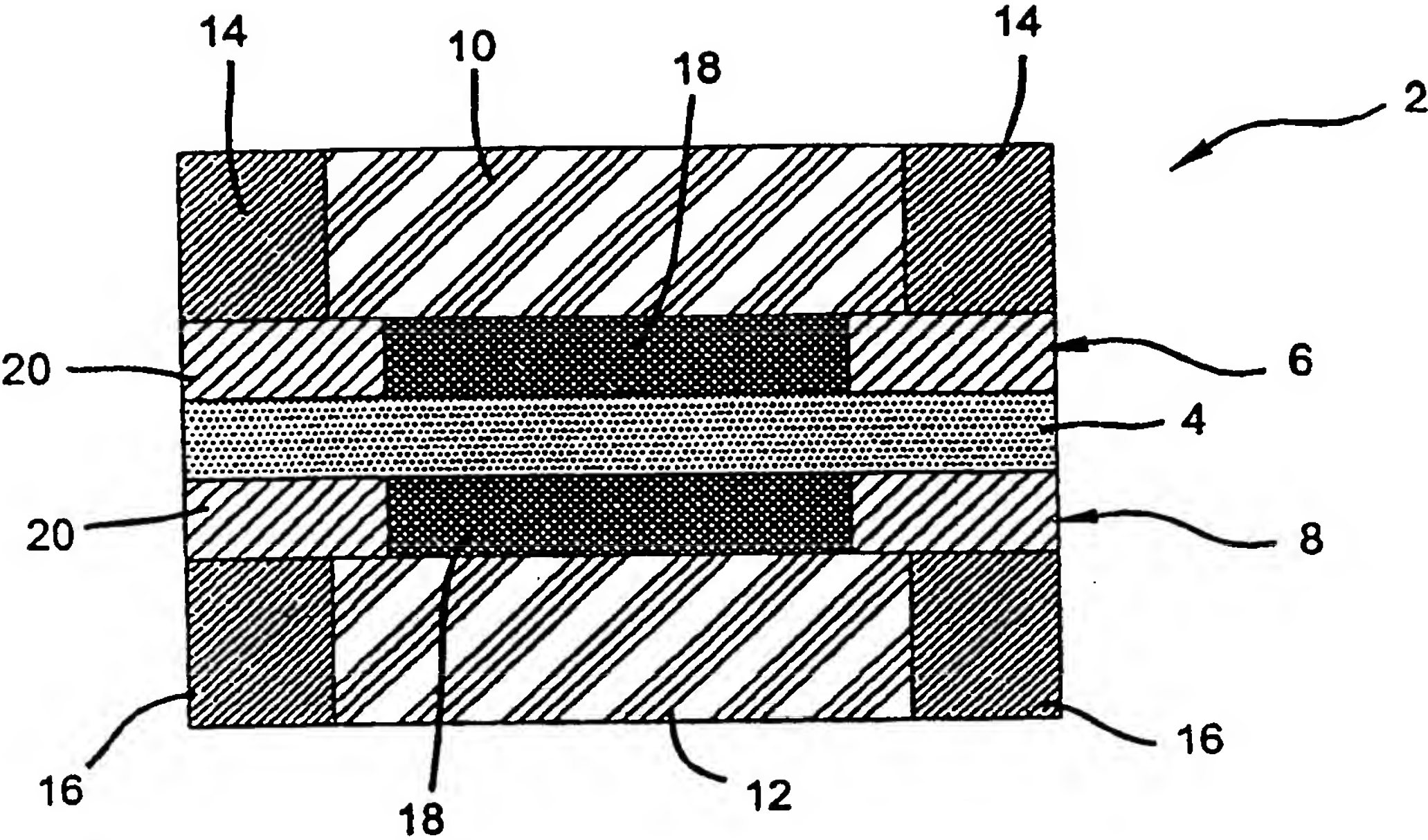


图 3a

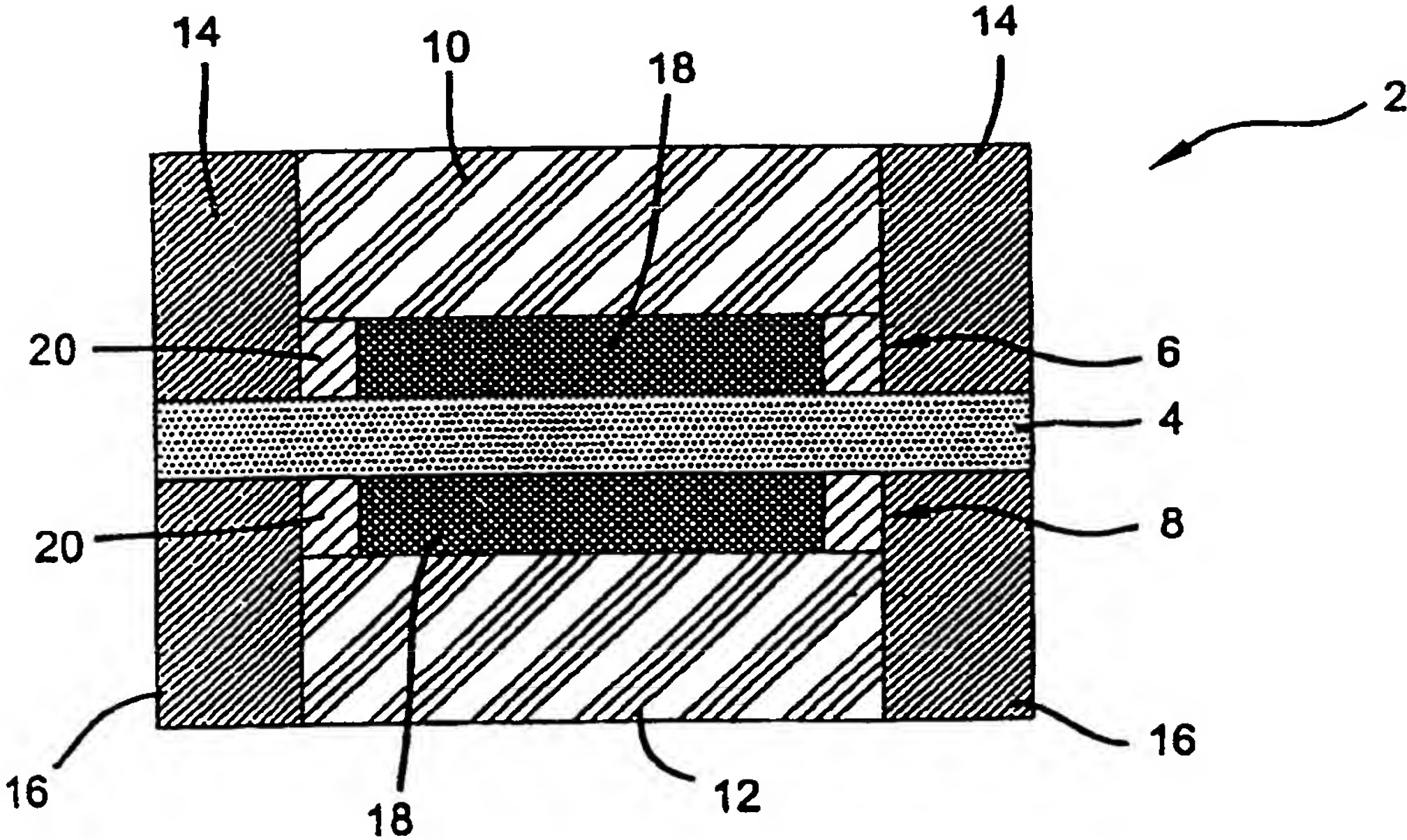


图 3b

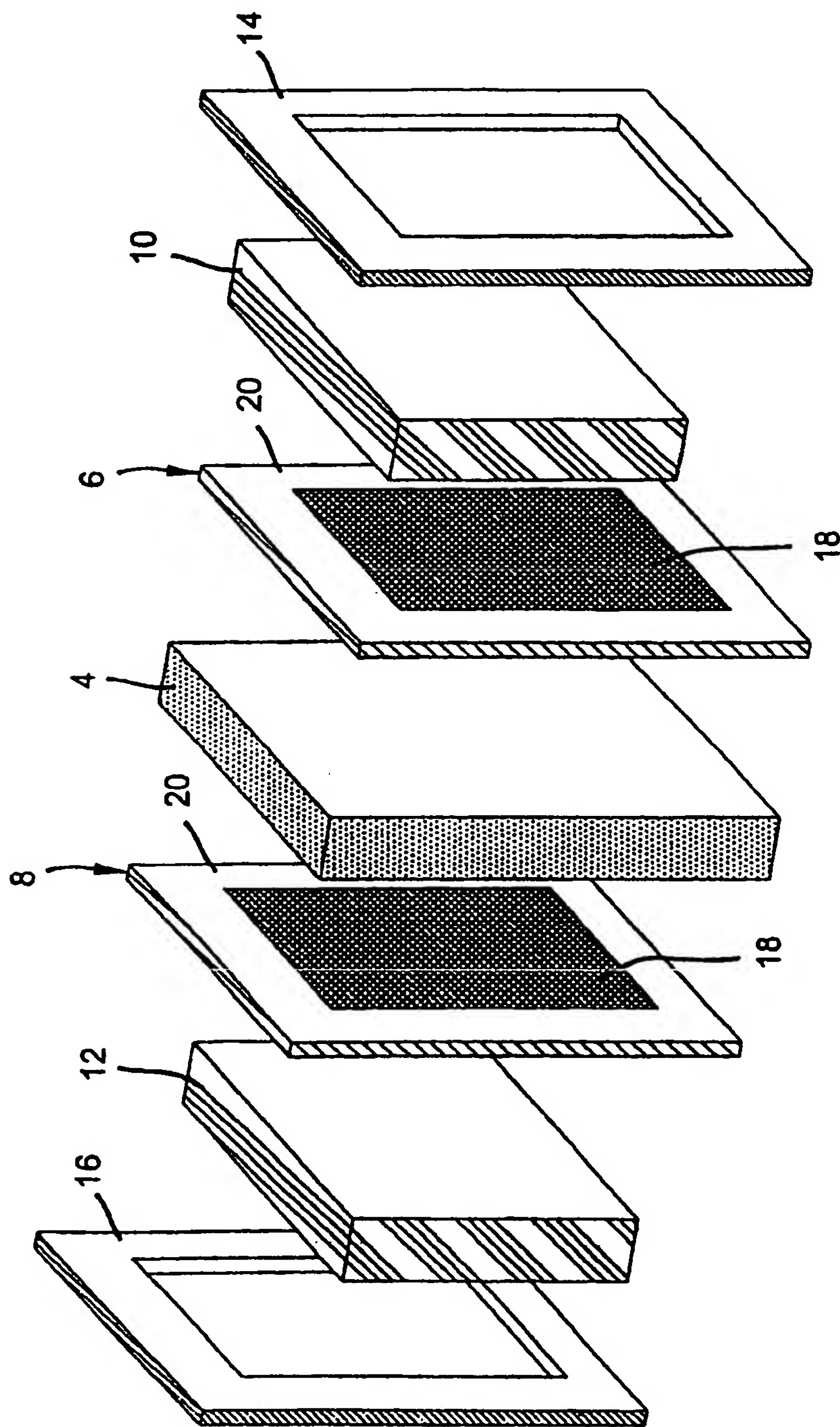


图 4

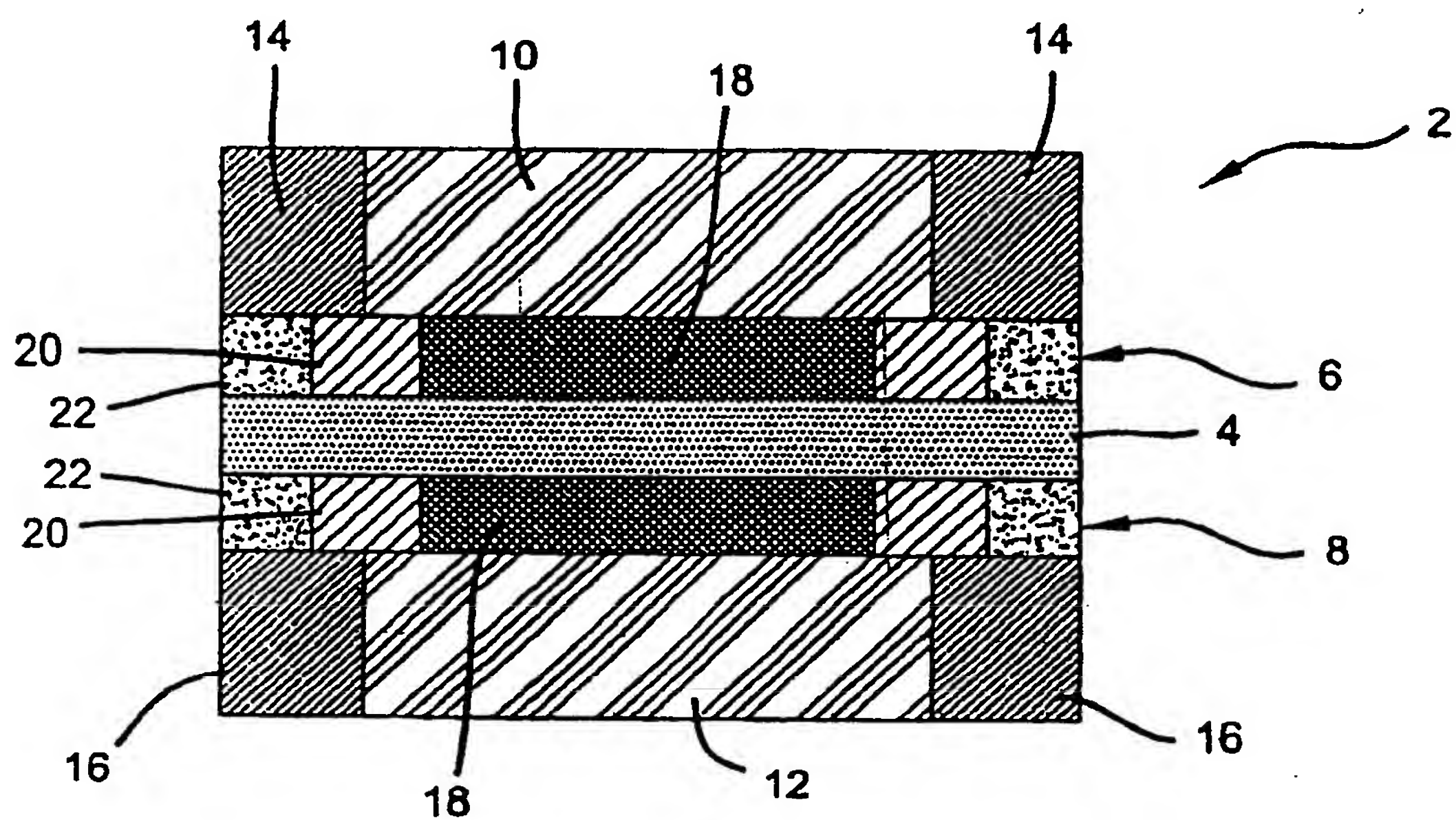


图 5a

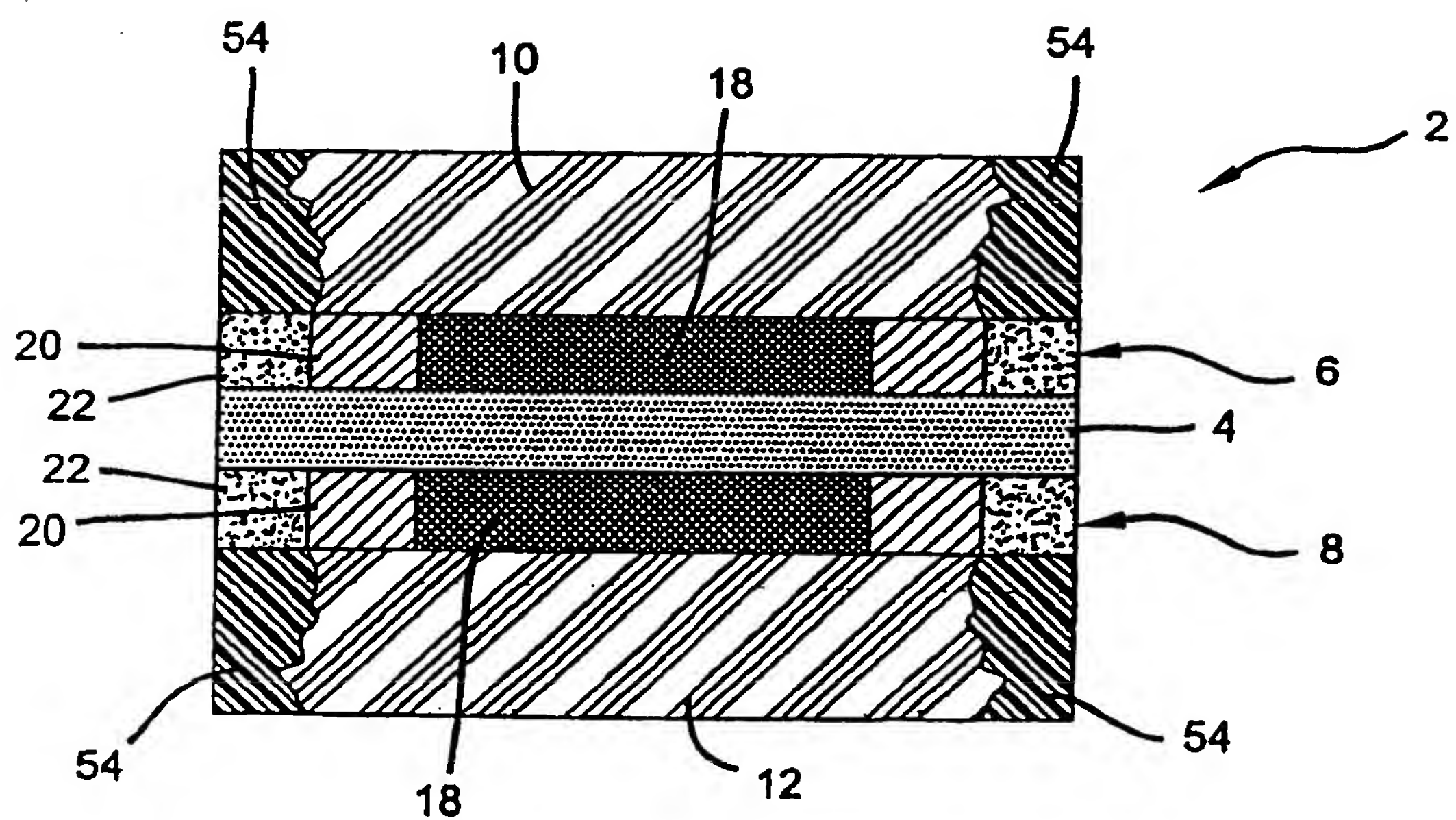


图 5b

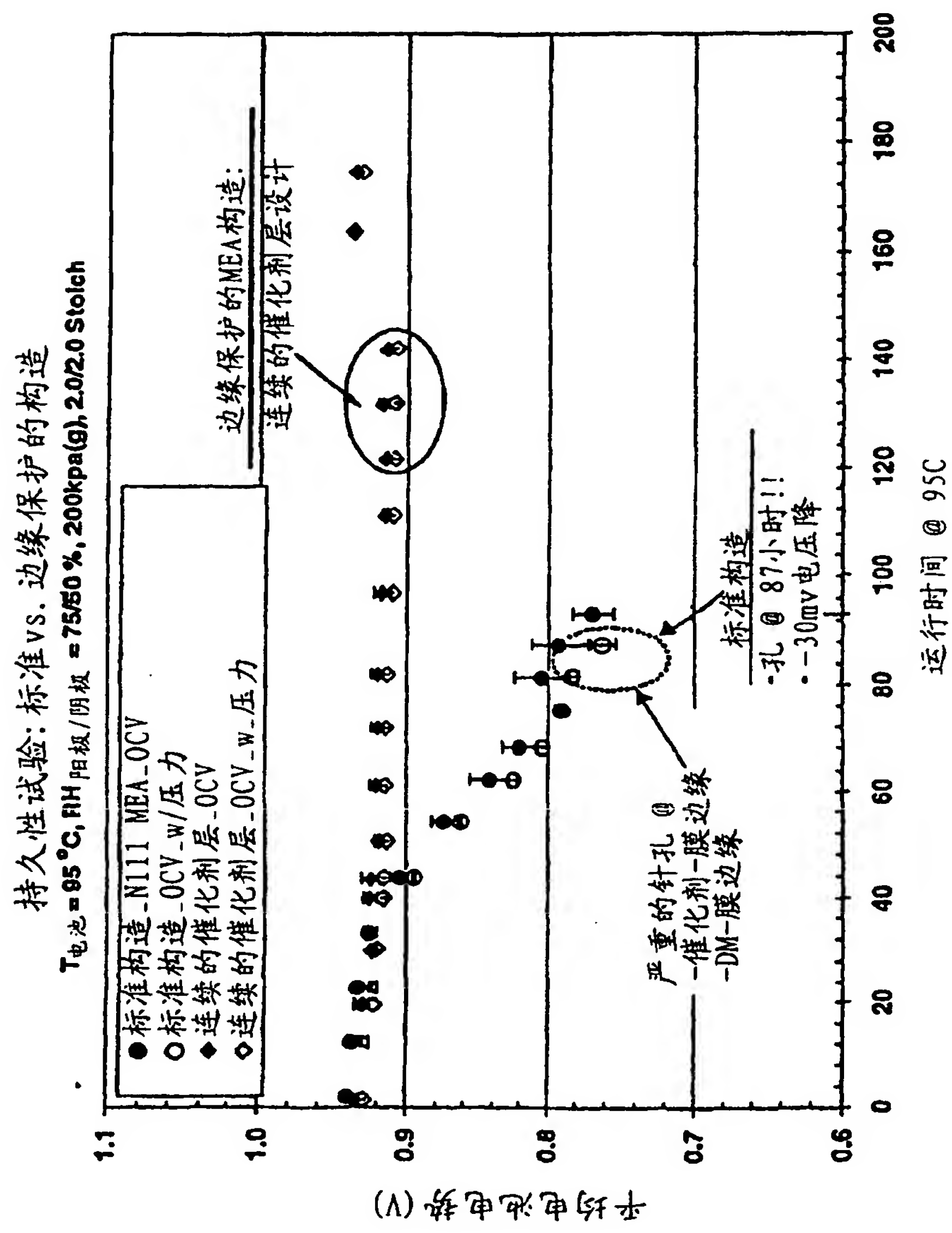


图 6 MEA构造(标准vs. 边缘保护的)的持久性比较